

Ophthalmic and optical glass with high refractive index and low density - comprises compsns. of silica, germanium oxide, boron oxide and other oxide(s)

Patent Number: DE4242859
Publication date: 1994-02-10
Inventor(s): CLEMENT MARC DR (DE); GRABOWSKI DANUTA (DE); GEILER VOLKMAR (DE)
Applicant(s): SCHOTT GLASWERKE (DE)
Requested Patent: ☐ DE4242859
Application Number: DE19924242859 19921218
Priority Number(s): DE19924242859 19921218; DE19924225638 19920803
IPC Classification: C03C3/095; G02B1/00
EC Classification: C03C3/068, C03C3/155
Equivalents: JP3269707B2, ☐ JP6056462

Abstract

Ophthalmic and optical glass comprises in wt.% based on oxide:- 0-12 SiO₂; 0-3 GeO₂; 0-12 SiO₂+GeO₂; 14-30 B₂O₃; 0-2 P₂O₅; 0-2 Li₂O; 0-2 Na₂O; 0-2 K₂O; 0-2 Cs₂O; 0-2 M₂O; 11-22 CaO; 0-2 MgO + SrO + BaO + ZnO + PbO; 0-2 Al₂O₃; 20-31 La₂O₃; 0-5 V₂O₃; 0-2 Bi₂O₃ + Gd₂O₃; below 3 La₂O₃ + Y₂O₃; 6-14 TiO₂; 2 - less than 8 ZrO₂; 0-5 Ta₂O₅; above 20-30 Nb₂O₅; 0-2 WO₃; 0-2F, 0-2 SO₃; and refining agents.
USE/ADVANTAGE - Esp. for glasses having high refractive index which enables the wt. redn. of the glass. Glasses have high refractive index of at least 1.85 Abbe number of min. 30, with low density of max. 4.2g/cm³. Glass also has good crystallisation stability and good chemical resistance.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 42 859 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C03 C 3/095
G 02 B 1/00

②1 Aktenzeichen: P 42 42 859.9
②2 Anmeldetag: 18. 12. 92
④3 Offenlegungstag: 10. 2. 94

DE 42 42 859 A 1

③0 Innere Priorität: ③2 ③3 ③1
03.08.92 DE 42 25 638.0

⑦1 Anmelder:
Schott Glaswerke, 55122 Mainz, DE

⑦2 Erfinder:
Clement, Marc, Dr., 6500 Mainz, DE; Grabowski,
Danuta, 6204 Taunusstein, DE; Geiler, Volkmar, 6500
Mainz, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Hochbrechendes optalmisches und optisches Leichtgewichtglas

⑤7 Es wird ein optisches und ophthalmisches Glas mit einem Brechwert $> 1,88$, einer Abbezahl ≥ 30 und einer Dichte von $\leq 4,15$ bzw. ≤ 4 g pro cm^3 beschrieben, das im System B_2O_3 , La_2O_3 und CaO liegt. Durch Variation des Nb_2O_5 -Gehaltes kann bei geringfügiger Erhöhung der Dichte das Glas erheblich preiswerter erzeugt werden.

DE 42 42 859 A 1

Beschreibung

Für Brillengläser, insbesondere mit höheren Dioptriezahlen, werden Gläser mit hohem Brechungsindex angestrebt, da sich dadurch die Glasmasse und das Brillengewicht für den Brillenträger vermindern läßt. Darüber hinaus wird angestrebt, diese hochbrechenden Gläser noch mit einem möglichst niedrigen spezifischen Gewicht herzustellen.

Aus US-PS 41 20 732 ist ein Glas mit einem sehr hohen Brechungsindex bekannt. Nachteilig an diesem Glas ist jedoch, daß der hohe Brechungsindex nur durch eine Zugabe von verhältnismäßig viel WO_3 erreicht wird, so daß das Glas eine unerwünschte hohe Dichte besitzen muß.

US-PS 41 28 432 beschreibt ein optisches Glas mit guten Brechwerten, die jedoch durch einen Anteil von PbO hervorgerufen werden, so daß auch dieses Glas nicht als Leichtgewichtsglas bezeichnet werden kann.

US-PS 47 32 876 beschreibt ein ausgesprochenes Leichtgewichtsglas, bei diesem Glas sind jedoch die Brechwerte nicht befriedigend. Schließlich wird noch in DE-PS 32 01 346 ein optisches Glas, das als Nahteil-Brillenglas geeignet ist beschrieben. Auch dieses Glas befriedigt hinsichtlich seines Brechwertes nicht vollständig.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Glas zu finden, dessen Dichte vorzugsweise $4,2 \text{ g pro cm}^3$ oder niedriger ist und das über einen hohen Brechungsindex von wenigstens 1,85 verfügt. Darüber hinaus soll das Glas eine gute Kristallisationsstabilität besitzen und eine gute Resistenz gegen chemische Angriffe haben.

Diese Aufgabe wird durch das in Anspruch 1 beschriebene Glas erreicht. In Anspruch 6 wird ein Glas mit einem geringfügig höheren spezifischen Gewicht beschrieben, daß sich von dem Glas gemäß Anspruch 1 vor allem durch einen etwas höheren Lanthanoxidgehalt und einen etwas niedrigeren Nioboxidgehalt unterscheidet und dadurch preiswerter herstellbar ist.

Das Glassystem ist aus den Komponenten B_2O_3 , La_2O_3 und CaO aufgebaut. Zur Erreichung der angestrebten Brechwerte werden die Komponenten TiO_2 , Nb_2O_5 und ZrO_2 zugegeben. Zur Erhöhung der chemischen Beständigkeit und zur Verbesserung der Kristallisationseigenschaften kann dem Glas ferner noch SiO_2 und GeO_2 zugegeben werden. Die Grenzen für den B_2O_3 -Gehalt werden bestimmt durch die Forderung nach einer ausreichenden chemischen Beständigkeit und durch seine Funktion als Netzwerkbildner. Wird ein Gehalt an B_2O_3 von 30 Gew.-% überschritten, so kann die erste der oben genannten Forderungen nur noch schwer erfüllt werden. Sinkt der Gehalt an B_2O_3 unter 13 Gew.-% so leidet darunter die Glasstabilität. Bevorzugt wird es daher, die Untergrenze für den Gehalt an B_2O_3 nicht unter 14 Gew.-% sinken zu lassen. Bevorzugte Bereiche für ein Glas mit sehr niedriger Dichte liegen bei 15 bis 19 Gew.-% B_2O_3 und für ein Glas mit etwas höherer Dichte bei 13 bis 23 Gew.-% B_2O_3 .

Zur Erhöhung der Glasstabilität können noch die Netzwerkbildner SiO_2 und GeO_2 in Mengen von insgesamt bis zu 12 Gew.-% zugegeben werden, wobei jedoch der Gehalt an GeO_2 3 Gew.-% nicht überschreiten soll. Für ein Glas mit niedriger Dichte wird ein Gehalt von 5 bis 9 Gew.-% SiO_2 bevorzugt. Dabei wird auf einen Gehalt von GeO_2 verzichtet. Falls man es zuläßt, daß man das Glas in seinem spezifischen Gewicht geringfügig höherliegt, so wird ein Gesamtgehalt von $\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2$ von 0 bis 10 bevorzugt, wobei jedoch der Gehalt an GeO_2 in dieser Summe 2 Gew.-% nicht überschreiten soll. Bevorzugt wird auch hier das Glas GeO_2 -freigehalten. Zur Verbesserung der Glasstabilität kann auch noch P_2O_5 in geringen Mengen in das Glas eingeführt werden. P_2O_5 wirkt allerdings erniedrigend auf den Brechwert, so daß ein P_2O_5 -Gehalt von 2 Gew.-% nicht überschritten werden sollte, bevorzugt wird auch hier, das Glas P_2O_5 -freizuhalten.

Alkalioxide können den Gläsern zugesetzt werden, weil sie die Schmelzbarkeit der Gläser erleichtern. Allerdings wirken sie stark brechwerterniedrigend. Der Gesamtgehalt an Alkalioxiden (Summe M_2O) darf aus diesen Gründen 2 Gew.-% nicht überschreiten, wobei der Gehalt an Lithiumoxid vorzugsweise unter 0,5 Gew.-% liegen sollte, während die Oxide des Natriums, Kaliums und Cäsiums jeweils mit einer Maximalmenge von 2 Gew.-% vorhanden sein können. Bevorzugt wird jedoch, den Alkalioxidgehalt (Summe M_2O) auf insgesamt maximal 1 Gew.-% zu begrenzen. Besonders bevorzugt wird ein alkalioxidfreies Glas.

Die Komponente La_2O_3 trägt zum Erreichen der geforderten optischen Werte bei. Sie ist in einem Glas mit niedriger Dichte in Mengen von 20 bis 31 Gew.-%, bevorzugt 23 bis 27 Gew.-% vorhanden. Nimmt man eine geringfügige Erhöhung der Dichte des Glases in Kauf, so beträgt der La_2O_3 -Gehalt auch größer als 23 bis max. 33 Gew.-%. La_2O_3 kann zur Verringerung der Glasdichte gegen Y_2O_3 ausgetauscht werden, allerdings sind einem solchen Austausch Grenzen gesetzt, da mit zunehmenden Y_2O_3 -Gehalt der Glaspreis unverhältnismäßig schnell ansteigt. Aus diesen Gründen soll der Y_2O_3 -Gehalt maximal 5 Gew.-% betragen, bevorzugt liegt er unter 3 Gew.-%. Der Gehalt von Lathan- und Yttriumoxid soll jedoch insgesamt 31 Gew.-%, insbesondere 27 Gew.-% nicht überschreiten, falls ein Glas mit besonders niedriger Dichte erwünscht wird. Läßt man eine geringfügige Dichtesteigerung zu, so soll der Gehalt an $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ mehr als 28 bis maximal 33 Gew.-% betragen. La_2O_3 und Y_2O_3 können in begrenztem Rahmen gegen Bi_2O_3 oder Gd_2O_3 ausgetauscht werden, allerdings erhöhen diese beiden Stoffe die Glasdichte in unerwünschter Weise, so daß eine Obergrenze für den Gehalt an $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ von insgesamt 2 Gew.-% nicht überschritten werden soll. Bevorzugt wird es, wenn das Glas weder Bi_2O_3 noch Gd_2O_3 enthält.

Weiterhin kann dem Glas noch Al_2O_3 zur Verbesserung der chemischen Eigenschaften zugegeben werden. Die Obergrenze des Al_2O_3 -Gehaltes von 2 Gew.-% sollte aber nicht überschritten werden, da die Entglasungsstabilität des Glases mit zunehmenden Al_2O_3 -Gehalt sinkt. Bevorzugt wird ein Gehalt von bis zu 0,2 Gew.-%.

Zur Erzielung des gewünschten hohen Brechungsindex enthält das Glas die Komponente TiO_2 in Mengen von 6 bis 14 Gew.-%. Bevorzugt wird für Gläser mit niedrigerem spezifischem Gewicht ein TiO_2 -Gehalt von 6 bis 10 Gew.-%, für Gläser mit etwas höherem spezifischem Gewicht ein TiO_2 -Gehalt von 7 bis 12 Gew.-%. Für Gläser mit niedrigem spezifischem Gewicht wird Nb_2O_5 in Mengen von > 20 bis 30 Gew.-%, bevorzugt > 20 bis 25 Gew.-% zugegeben. Läßt man ein etwas höheres spezifisches Gewicht zu, so kann man auch mit einem Gehalt an Nb_2O_5 von 13 bis 21 Gew.-% auskommen. Zirkondioxid ist in dem Glas in Mengen von 2 bis unter

8 Gew.-% vorhanden. Für Gläser mit niedriger Dichte wählt man einen Zirkongehalt von 5 bis unter 8, während für Gläser mit einer etwas höherer Dichte ein Zirkondioxidgehalt von 4 bis unter 8 zulässig ist. Von den Komponenten TiO_2 , Nb_2O_5 und ZrO_2 wirkt die Komponente TiO_2 bei starker Brechwerterhöhung am geringsten dichteerhöhend. Allerdings sollte ein Gehalt von 14 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bei leichtgewichtigen Gläsern und von 12 Gew.-% bei etwas höhergewichtigen Gläsern nicht überschritten werden, da sonst die Gefahr besteht, daß die angestrebten Abbewerte nicht mehr erreicht werden können. ZrO_2 führt bei hohen Gehalten zu einer Erhöhung der Entglasungsneigung, so daß die Obergrenze des ZrO_2 -Gehaltes unterhalb 8 Gew.-% liegen soll. Die Untergrenze für leichtgewichtige Gläser liegt bei ZrO_2 bei 2 Gew.-%, bevorzugt jedoch bei 5 Gew.-%, während für etwas höhergewichtige Gläser eine Untergrenze von 4 Gew.-% angestrebt wird. Die drei Komponenten TiO_2 , ZrO_2 und Nb_2O_5 sollen gemeinsam verwendet werden, da das Weglassen einer Komponente, auch wenn sie durch Erhöhung des Gehaltes der beiden übrigen Komponenten kompensiert wird, die Entglasungsneigung verstärkt. Für das etwas höhergewichtige Glas, das einen Anteil von Nb_2O_5 von 13 bis 21 Gew.-% besitzt, ist es von Vorteil, wenn man das Verhältnis von La_2O_3 zu Nb_2O_5 so wählt, daß es unterhalb 1,44 liegt. Andere, ebenfalls brechwerterhöhende Stoffe wie Ta_2O_5 können in Mengen von bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt bis zu 3 Gew.-% und WO_3 in Mengen von bis zu 2 Gew.-% vorhanden sein. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß diese Komponenten die Dichte des Glases erhöhen, so daß normalerweise Ta_2O_5 - und WO_3 -freie Gläser bevorzugt werden.

Das Glas besitzt ferner einen Anteil von 11 bis 22, bevorzugt 12 bis 15 Gew.-% CaO bei leichtgewichtigen und bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% bei etwas höhergewichtigen Gläsern, während die übrigen Erdalkalioxide sowie Bleioxid und Zinkoxid in Mengen von insgesamt maximal 2 Gew.-% in dem Glas vorhanden sein sollen. Dabei wird bevorzugt, wenn der Gehalt an Bariumoxid, Bleioxid und Magnesiumoxid jeweils 1 Gew.-% nicht überschreitet. Bevorzugt wird jedoch, wenn das Glas bis auf unvermeidbare Verunreinigungen frei ist von MgO , BaO , SrO und PbO .

Falls erforderlich, kann das Glas ferner noch geringe Mengen von jeweils maximal 2 Gew.-% F und SO_3 enthalten. Bevorzugt wird jedoch, wenn diese Komponenten in einer Menge von bis zu jeweils maximal 1 Gew.-%, insbesondere überhaupt nicht vorhanden sind. Ferner kann das Glas noch übliche Läutermittel (z. B. Oxide des As , Sb oder Ce) in den üblichen Mengen (0,1 bis 0,6 Gew.-% im allgemeinen um ca. 0,3 Gew.-%) enthalten.

Beispiele

Aus üblichen Glasrohstoffen wurden 8 Gläser (Nr. 1 bis 8) erschmolzen. Zusammensetzung und Eigenschaften sind in der Tabelle zusammengefaßt. Die Gläser Nr. 1 bis 5 besitzen Dichten von 4 oder darunter, während die Gläser Nr. 6 bis 8 Dichten von geringfügig über 4 besitzen.

Beispiele

Komponente	1	2	3	4
SiO ₂	7.20	8.47	6.50	
B ₂ O ₃	17.90	15.42	16.71	19.98
Al ₂ O ₃			0.20	
Na ₂ O			0.05	
K ₂ O			0.10	
P ₂ O ₅			0.15	
CaO	13.80	14.48	14.21	18.37
BaO			0.10	
ZnO				0.06
La ₂ O ₃	24.20	20.86	25.32	25.57
Y ₂ O ₃				0.99
TiO ₂	8.50	8.85	7.81	8.03
ZrO ₂	7.50	8.19	7.00	3.00
Nb ₂ O ₅	21.50	23.44	21.82	24.00
F ₂ -O	0.12	0.29	0.03	
F	0.20	0.50	0.06	
La ₂ O ₃ /Nb ₂ O ₅	1.13	0.89	1.16	1.07
nd	1.8819	1.8878	1.8814	1.8822
vd	30.60	30.00	31.00	30.20
p (g/cm ³)	3.98	3.95	4.00	3.99

Komponente	5	6	7	8
SiO ₂	6.25	5.00	8.02	2.50
B ₂ O ₃	16.96	15.00	15.67	17.41
CaO	14.35	18.32	12.71	17.97
ZnO			0.17	0.16
La ₂ O ₃	24.69	28.60	32.92	28.40
TiO ₂	9.02	8.00	10.02	8.00
ZrO ₂	7.52	7.00	5.01	7.90
Nb ₂ O ₅	20.73	18.08	15.20	17.56
F ₂ -O	0.29		0.29	
F	0.50		0.50	
La ₂ O ₃ /Nb ₂ O ₅		1.58	2.17	1.62
nd	1.8868	1.8813	1.8836	1.8821
vd	30.50	32.09	32.01	32.00
p (g/cm ³)	3.99	4.10	4.10	4.11

Patentansprüche

1. Ophthalmisches und optisches Glas, gekennzeichnet durch die folgende Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis

	SiO ₂	0—12
	GeO ₂	0—3
	ΣSiO ₂ + GeO ₂	0—12
5	B ₂ O ₃	14—30
	P ₂ O ₅	0—2
	Li ₂ O	0—2
	Na ₂ O	0—2
	K ₂ O	0—2
10	Cs ₂ O	0—2
	M ₃ O	0—2
	CaO	11—22
	ΣMgO + SrO + BaO + ZnO + PbO	0—2
	Al ₂ O ₃	0—2
15	La ₂ O ₃	20—31
	Y ₂ O ₃	0—5
	ΣBi ₂ O ₃ + Gd ₂ O ₃	0—2
	ΣLa ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃	<31
20	TiO ₂	6—14
	ZrO ₂	2—<8
	Ta ₂ O ₅	0—5
	Nb ₂ O ₅	>20—30
	WO ₃	0—2
25	F	0—2
	SO ₃	0—2

sowie ggf. Läutermittel in den üblichen Mengen.

30 2. Glas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es enthält (Gew.-%)

	SiO ₂	5—9
	B ₂ O ₃	15—19
	Li ₂ O	0—1
35	Na ₂ O	0—1
	K ₂ O	0—1
	Cs ₂ O	0—1
	ΣM ₂ O	0—1
40	MgO	0—1
	CaO	12—15
	SrO	0—2
	BaO	0—1
	ZnO	0—2
45	PbO	0—1
	ΣMgO + SrO + BaO — PbO	0—2
	Al ₂ O ₃	0—2
	La ₂ O ₃	23—27
50	Y ₂ O ₃	0—3
	ΣLa ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃	<27
	TiO ₂	6—10
	ZrO ₂	5—<8
	Ta ₂ O ₅	0—3
55	Nb ₂ O ₅	>20—30
	WO ₃	0—2

sowie ggf. Läutermittel in den üblichen Mengen.

- 60 3. Glas nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es > 20,5—25 Gew.-% Nb₂O₅ enthält.
 4. Glas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es frei ist von MgO, BaO, SrO, PbO und WO₃.
 5. Glas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen Brechwert *n_d* von größer als 1,88, eine Abbezahl *v_d* von ≥ 30 und eine Dichte von < 4,00 g/cm³.
 65 6. Ophthalmisches und optisches Glas, gekennzeichnet durch die folgende Zusammensetzung (Gew.-%)

SiO ₂	0—10	
GeO ₂	0—2	
ΣSiO ₂ + GeO ₂	0—10	
B ₂ O ₃	13—23	
P ₂ O ₅	0—2	5
Li ₂ O	0—2	
Na ₂ O	0—2	
K ₂ O	0—2	
Cs ₂ O	0—2	10
ΣM ₂ O	0—2	
CaO	10—20	
ΣMgO + SrO + BaO + ZnO + PbO	0—2	
Al ₂ O ₃	0—2	
La ₂ O ₃	> 28—33	15
Y ₂ O ₃	0—5	
ΣBi ₂ O ₃ + Gd ₂ O ₃	0—2	
ΣLa ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃	> 28—33	
TiO ₂	7—12	20
ZrO ₂	4—< 8	
Ta ₂ O ₅	0—5	
Nb ₂ O ₅	13—21	
WO ₃	0—2	
F	0—1	25
SO ₃	0—1	

sowie ggf. Läutermittel in den üblichen Mengen.

7. Glas nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es frei ist von MgO, BaO, SrO, PbO und WO₃. 30

8. Glas nach den Ansprüchen 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis La₂O₅: Nb₂O₅ > 1,44 ist.

9. Glas nach wenigstens einem der Ansprüche 6 bis 8, gekennzeichnet durch einen Brechwert nd von größer als 1,88, eine Abbezahl vd von mehr als 31 und eine Dichte von $\geq 4,15 \text{ g/cm}^3$.

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -